

Verlauf einer geraden Linie an, was beweist, daß es sich nun nicht mehr um eine chemische Verbindung, sondern nur noch um Verteilung von Natron zwischen Wasser und der Verbindung



handelt.

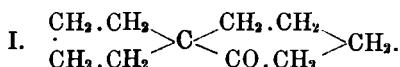
Im Endstadium der Kurve scheint wiederum eine chemische Wirkung einzutreten, aber ohne daß die Molekulargröße angetastet wird. Es tritt nur ein zweites Molekül NaOH an die Verbindung heran, und zwar unter Bildung des Körpers $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_{10} \cdot \text{Na} \cdot \text{NaOH}$.

Deshalb glaube ich aussprechen zu dürfen, daß die Bestimmung des Mercerisationsgrades nicht nur gestattet, die Herkunft und die Vorbehandlung der Cellulose zu erkennen, sondern daß sie auch zahlenmäßig angibt, in welchem Verhältnis das ursprüngliche große Molekül der Cellulose verkleinert wird.

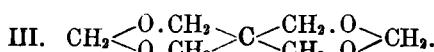
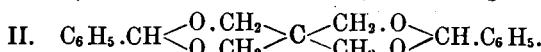
557. H. Fecht: Über Spirocyclane¹⁾.

(Eingegangen am 31. Juli 1907.)

Bicyclische Verbindungen, deren beide Ringe nur ein Kohlenstoffatom gemeinsam haben, sind kaum bekannt und gar nicht untersucht. In der Natur sind derartige Substanzen noch nicht aufgefunden worden, und von synthetischen Produkten wurde bis jetzt nur ein Körper als ein solches Spirocyclanderivat angesprochen²⁾: das aus dem Ketopentamethylen durch Reduktion und Umlagerung gewonnene 1.1-Tetramethylen-cyclohexanon (I.).



Der Körper ist zu schwer zugänglich, um sich zur weiteren Untersuchung zu eignen. Dazu kommt noch, abgesehen von einigen ganz unsicheren Formulierungen komplizierter Verbindungen, ein heterocyclischer Ring, das Dibenzal-³⁾ (II.) und das Diformalderivat⁴⁾ (III.) des Pentaerythrins. Beide Körper zeigen, vorausgesetzt, daß dem



¹⁾ Zur Nomenklatur vergl. v. Baeyer, diese Berichte 33, 3771 [1900].

²⁾ Meiser, diese Berichte 32, 2054 [1899].

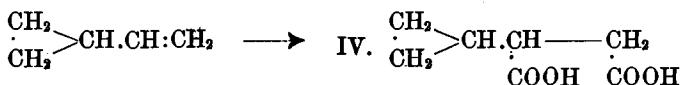
³⁾ Ann. d. Chem. 289, 21.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 289, 28.

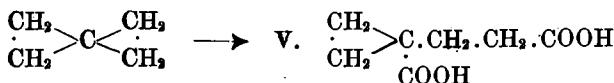
Pentaerythrit die ihm gegebene Formel zukommt, daß eine besondere Schwierigkeit, derartige Substanzen zu bauen, nicht zu bestehen scheint.

Was zunächst den Doppeldreiring betrifft, so scheint freilich die Bildung des sogenannten »Vinyl-trimethylens«¹⁾ aus dem Tetrabromhydru des Pentaerythrins zu zeigen, daß unter denselben Bedingungen, unter denen sich der einfache Dreiring bildet, der Doppelring nicht zustande kommt. Der Konstitutionsbeweis des Vinyltrimethylen ist indessen bis jetzt ebenso wenig wie der des Pentaerythrins selbst einwandsfrei erbracht worden. Ein Hauptstützpunkt der Vinyltrimethylenformel war ein Oxydationsprodukt des zunächst mit Permanganat aus Vinyltrimethylen gebildeten Glykols²⁾, die β -Oxyglutarsäure, obgleich je nach den Versuchsbedingungen unter Umständen auch fast nur Glutarsäure entsteht. In Anbetracht der Bedeutung, die die Bildung des Vinyltrimethylen zur Beurteilung der Neigung zur Schließung von Doppelringen bezw. ihrer Beständigkeit hat, wurde der Konstitutionsbeweis nochmals auf anderem Wege versucht.

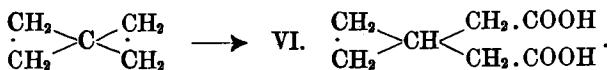
Hat das Vinyltrimethylen die angenommene Struktur, so mußte das umgesetzte Dibromid mit Cyankalium durch nachfolgende Verseifung eine substituierte Bernsteinsäure (IV.) liefern; wäre es dagegen ein



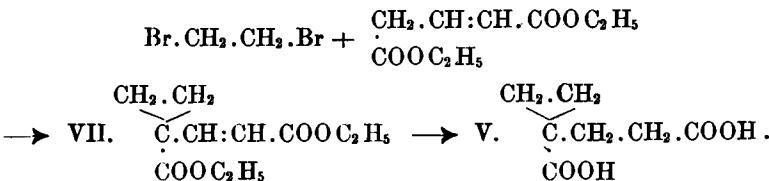
Doppelring, so wäre ein Glutarsäurederivat (V.) oder ein Körper der



Formel VI. zu erwarten:



Die Säuren IV. und VI. zu synthetisieren, ist bis jetzt noch nicht gegückt. Dagegen gewann ich aus Glutaconsäureester und Äthylenbromid eine Verbindung (VII.), aus der ich durch Reduktion und Verseifung dieselbe Säure V. erhielt:



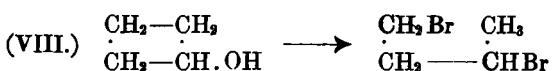
¹⁾ Compt. rend. 123, 242.

²⁾ Gustavson, Journ. für prakt. Chem. 54, 101 [1896].

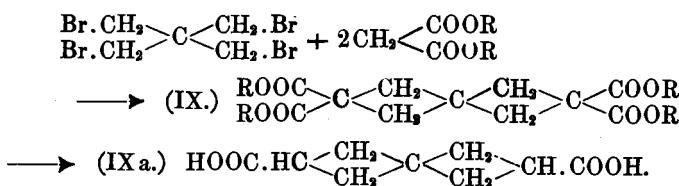
wie durch Verseifung des aus Vinyltrimethylen-dibromid mit Cyankalium gewonnenen Nitrils. Also liegt in dem sogenannten Vinyltrimethylen der einfachste Körper der gesuchten Klasse, das Spiropentan, vor.

Das Trimethylen addiert Brom und Bromwasserstoff¹⁾, ist aber in der Kälte gegen alkalische Permanganatlösung unempfindlich. Der im Spiropentan hinzugetretene zweite Ring wird auch von Permanganat in der Kälte gesprengt. Dieses gesteigert ungesättigte Verhalten war wohl der Hauptgrund für die Aufstellung der Vinyltrimethylenformel. Wie aber im Trimethylen, so ist auch die Ringspannung im Spiropentan nur ähnlich einer Äthylenbindung, denn außer der Brömaddition verlaufen die Ringsprengungen — namentlich durch Halogenwasserstoffsäuren — wenig glatt, so daß einheitliche Produkte oft kaum isoliert werden können. Er bleibt im Sonnenlicht unverändert. Immerhin ist es interessant zu sehen, wie nahe der Doppel dreiring dem Zweiring, d. h. der Äthylenbindung, schon steht.

Der Tetramethylenring ist bekanntlich sehr beständig, und seine Aufspaltung ist Perkin nur in einem Falle geglückt²⁾. Das Hydroxytetramethylen (VIII.) gibt, mit Bromwasserstoff erhitzt, unter anderem 1,3-Dibrombutan.



Zur Untersuchung des entsprechenden Doppelvierrings wurde Malonester mit dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrins zu dem Tetracarbonsäureester (IX.) kondensiert:



Die Ausbeuten sind wesentlich schlechter als bei der entsprechenden Entstehung des gewöhnlichen Vierrings. Die durch Kohlensäureabspaltung schließlich erhaltene Dicarbonsäure (IX a) ist indessen ein vollständiges Analogon zu der *R*-Tetramethylenkarbonsäure, so daß auf ihre Konstitution nur indirekt aus der Struktur des Pentaerythrins, dessen Formel durch den Konstitutionsbeweis des Vinyltrimethylen nunmehr sicher festgestellt ist, und aus den Eigenschaften der Säure selbst geschlossen werden konnte. Diese ist nicht nur gegen Per-

¹⁾ Gustavson, Journ. für prakt. Chem. [2] 36, 300 [1887]. Chlor wirkt substituierend. Diese Berichte 23, Ref. 768 [1890].

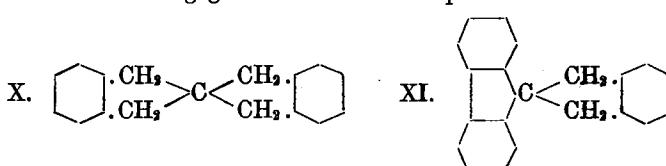
²⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. 65, 951.

manganat und Brom beständig, sondern bleibt auch von konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei 150° unangegriffen. Versuche, durch Kohlensäureabspaltung zum Kohlenwasserstoff selbst zu gelangen, waren ebenso ergebnislos wie die entsprechenden Versuche bei den *R*-Tetramethylencarbonsäuren.

Daß sich auch der heterocyclische Doppelvierring wesentlich schwieriger bildet wie der einfache, geht aus vergeblichen Versuchen hervor, aus dem Pentaerythrit mit Schwefelsäure oder aus dessen Dichlorhydrin mit Kali ein Dioxyd zu erhalten. Desgleichen entstehen aus Pentaerythrit-tetrabromhydrin, Toluolsulfamid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge nur alkalilösliche Kondensationsprodukte, also ohne jede Doppelvierringbildung. Der Doppelvierring ist also hier ein Analogon zum gewöhnlichen Dreiring, bei dem die Sulfamidmethode ebenfalls versagt¹⁾.

Erst die Doppelfünfringe entstehen in glatter Reaktion, wie sich ja auch die einfachen Fünfringe unter allen hydrierten Ringen weitaus am leichtesten bilden. Kondensationsversuche des Pentaerythrit-tetrachlor- oder -bromhydrins mit Benzol und Aluminiumchlorid haben freilich auch hier nicht zum Ziele geführt, was an der trügen Reaktion liegt, die auch in der Siedehitze nach einem Tage kaum zur Hälfte beendet ist.

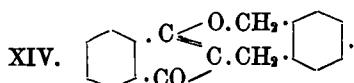
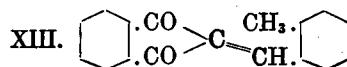
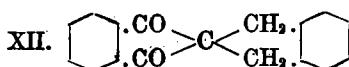
Die Ausbeuten zweier hierbei gewonnenen, schwach gelben Kohlenwasserstoffe waren aus begreiflichen Gründen zu schlecht, um Konstitutionsbeweise durch Abbau liefern zu können. Daß trotz der stimmenden Molekulargröße (ca. 220) ein Körper der Formel X kaum vorliegen kann, geht aus dem völlig verschiedenen chemischen Verhalten dieser Körper einerseits und dem durch Kondensation von Fluoren mit *o*-Xylylenbronid gewonnenen farblosen Körper XI andererseits hervor. Dieser Doppelring bildet sich in glatter Reaktion und gleicht in seinem chemischen Verhalten völlig dem indifferenten Di-benzylfluoren, während die erwähnten gelblichen Kohlenwasserstoffe gegen Alkalien wie gegen Säuren recht empfindlich sind.



Daß aber gewisse Eigentümlichkeiten an solchen Doppelfünfringen zutage treten können, zeigt die intensiv gelbe Färbung eines aus

¹⁾ Curtis, C. Howard und W. Marckwald, diese Berichte **32**, 204 [1899].

→ Xylylenbromid und Diketohydrinden gewonnenen Produkts XII. Daß hierbei nicht etwa eine Umlagerung in das *o*-Methylbenzaldiketohydrinden (XIII.) stattgefunden hat, wurde durch die Synthese dieses letzteren Produkts bewiesen. Die Färbung des Körpers XIII ist wesentlich schwächer, wie die von XII. Ersterer färbt konzentrierte Schwefelsäure gelb, letzterer violett. Eine Enolformel XIV für das Xylylendiketohydrinden ist ausgeschlossen, da dem farblosen Dioxim und dem braunen Dihydrazon ein Körper der Formel XII zu grunde liegen muß.



Die eingangs erwähnten Verbindungen, das Meisersche 1.1-Tetramethylencyclohexan und der mit besonderer Leichtigkeit quantitativ sich bildende Diformalpentaerythrit, für den die Doppelringform durch die Konstitution des Spiropentans nun bewiesen ist, zeigen, daß die Untersuchung solcher gesättigter Doppelsechsringe kaum prinzipiell neues ergeben kann, so daß auf weitere Synthesen derartiger hydrierter Spirocyclane verzichtet wurde.

Experimentelles.

1.1-Äthylenglutarsäure (Formel VIIa).

I. 18.6 g Glutaconsäureester wurden in eine Auflösung von 3 g Natrium (nur etwas mehr wie ein Molekül) in 100 ccm absolutem Alkohol eingetragen und 18.8 g Äthylbromid zugegeben. Die Lösung wurde in einer Selterwasserflasche auf dem Wasserbad 24 Stunden erhitzt, vom Bromnatrium abfiltriert und zur Entfernung von Alkohol, Äthylbromid und Glutaconester bei 12 mm destilliert, bis die Temperatur auf 150° gestiegen war. In die alkoholische Lösung des nicht unzersetzt siedenden zurückbleibenden Öls (ca. 8 g) wurden in kleinen Portionen 10 g Natrium (anfangs unter Kühlung) eingetragen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde der Alkohol bei 30 mm abgesaugt, die Lösung angesäuert und ausgeäthert. Neben einer hochschmelzenden, schwerlöslichen Substanz hinterbleiben (aus Wasser umkristallisiert) farblose Prismen. Schmp. 162°.

0.2222 g Sbst.: 0.4300 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

C₇H₁₀O₄. Ber. C 53.16, H 6.41.

Gef. > 52.98, > 6.26.

Die Säure gibt unlösliche bzw. sehr schwer lösliche Kupfer- und Bariumsalze, die sich unscharf, ohne zu schmelzen, oberhalb 280° zersetzen.

II. 16 g Vinyltrimethylendibromid und 20 g Cyankalium wurden in 200 ccm 50-prozentigen Alkohols unter Zusatz von 2 g Jodkalium 3 Stunden gekocht. Das Nitril wurde von der wäßrigen Lösung durch Äther getrennt und bei 15 mm Druck destilliert. Es siedet so bei 145°.

0.1226 g Sbst.: 25.2 N (15°, 744 mm).

$C_7H_8N_2$. Ber. N 23.33. Gef. N 25.55.

Durch Verseifen mit Natronlauge wurde die Säure dargestellt. Prismen (aus Äther oder Wasser), Schmp. 162°. Mischprobe! Kupfer- und Bariumsalz wie oben.

0.3605 g Sbst.: 0.7345 g CO_2 , 0.2138 g H_2O .

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.41.

Gef. » 53.05, » 6.56.

Spiroheptan-dicarbonsäure (Formel IXa, S. 3885).

40 g Pentaerythrit-tetrabromhydrin wurden in siedendem Amylalkohol gelöst und in Intervallen von je einem Tag viermal mit einer Auflösung von 2 g Natrium + 10 g Malonsäuremethylester in Amylalkohol versetzt. Nach dem viertägigen Sieden wurde der größte Teil des Amylalkohols mit Wasserdampf abgeblasen und das Öl drei Stunden mit alkoholischem Kali gekocht. Nach Entfernung des Alkohols wurde angeseßt und ausgeäthert. Da sich die Tetracarbon-säure nicht rein gewinnen ließ — sie hatte immer schon beim Freimachen teilweise Kohlensäure verloren — wurden die Ätherrückstände direkt destilliert und das Destillat aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 210°. Ausbeute 15—20 % der Theorie. Das Tetrajodhydrin¹⁾ gab keine wesentlich besseren Resultate, das Tetrachlorhydrin reagiert nicht. Die Säure wird von Silberoxyd in der Wärme vollständig zersetzt und bleibt von schmelzendem Kali unverändert.

0.2258 g Sbst.: 0.4860 g CO_2 , 0.1330 g H_2O .

$C_9H_{12}O_4$. Ber. C 58.69, H 6.56.

Gef. » 58.76, » 6.50.

0.2595 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 28.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Ber. für die zweibasische Säure 28.2 ccm.

Die vier Chlorhydrate des Pentaerythrins.

Erhitzt man Pentaerythrit mit konzentrierter Salzsäure auf Temperaturen von 120—180°, so erhält man in wechselndem Verhältnis

¹⁾ Tollens und Wigand, Ann. d. Chem. 265, 331.

Gemenge von Mono-, Di- und Trichlorhydrin. Trennung ist möglich durch die Löslichkeitsverhältnisse. Nr. 1 löst sich in Wasser, 2 in Wasser und Benzol, 3 in Benzol und Petroläther. Das Tetrachlorhydrin entsteht aus dem Trichlorhydrin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150°. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdampf und riecht campherartig.

	Schmp.	Kp. 12.
1. Monochlorhydrin	141°	190°
2. Di- »	95°	160°
3. Tri- »	80°	136°
4. Tetra- »	97°	110°

Die Chlorbestimmungen ergaben

1. 0.2565 g Sbst.: 0.2370 g Ag Cl.
 $C_5H_{11}O_4Cl$. Ber. Cl 22.72. Gef. Cl 22.61.
2. 0.1820 g Sbst.: 0.3050 g Ag Cl.
 $C_5H_{10}O_2Cl_2$. Ber. Cl 41.04. Gef. Cl 41.00.
3. 0.3246 g Sbst.: 0.7320 g Ag Cl.
 $C_5H_9OCl_3$. Ber. Cl 55.50. Gef. Cl 55.30.
4. 0.1968 g Sbst.: 0.5465 g Ag Cl.
 $C_5H_8Cl_4$. Ber. Cl 67.62. Gef. Cl 67.94.

Das Dichlorhydrin gibt mit Kali destilliert nur hoch, auch im Vakuum unter Zersetzung siedende Produkte, das Trichlorhydrin glatt einen Dichloräther, aus dem aber Zinkstaub in Alkohol das Chlor nicht herausnimmt. Das Tetrachlorid (oder -bromid) lieferte nach dem Marckwald-(Hinsberg-)schen Verfahren, mit Toluolsulfamid und Natrium behandelt, nur alkalilösliche Produkte, die nicht weiter untersucht wurden.

Kondensationsversuche mit Pentaerythrit-tetrabromhydrin, Benzol und Aluminiumchlorid.

100 g Tetrabromid in 400 ccm Benzol wurden mit 200 g Aluminiumchlorid zwei Tage auf dem Wasserbad gekocht. Das Aluminiumchlorid war fast vollständig verschwunden. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen und bei 12 mm Druck — einmal auch im absoluten Vakuum, aber ohne daß dadurch ein Vorteil erzielt wurde — fraktioniert. Fraktion 140—170° enthielt u. a. ein paar Gramm Diphenyl und Ausgangsmaterial. Aus den Fraktionen 170—215° und 215—235° fallen mit alkoholischer Pikrinsäure je ca. 15 g dunkelrote Pikrate aus. Die erste Portion gibt, mit Bicarbonat zerlegt und in Petroläther aufgenommen, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol grünlichgelbe Krystalle. Schmp. 80°, die zweite 1. einen stärker gefärbten Kohlenwasserstoff, Schmp. 148°, und 2. einen ganz schwach gelben mit starker Fluorescenz. Blättchen. Schmp. 161°.

Von 2 gaben

0.1095 g Sbst.: 0.3780 g CO_2 , 0.0605 g H_2O , d. h. C = 94.16, H = 6.40.

Sein dunkelrotes Pikrat, Schmp. 150—151° (unter Zersetzung), ergab

0.1453 g Sbst.: 15.5 ccm N (12°, 755 mm), d. i. 12.60 % N,

das ergibt für 2 Mol. Pikrinsäure + 1 Mol. Kohlenwasserstoff (bei den Eigenschaften des letzteren die einzige mögliche Kombination¹⁾) ein Molekulargewicht ca. 215. Der Kohlenwasserstoff färbt sich namentlich in alkalischer Lösung rasch schwarz. Versuche, die Ausbeute zu steigern, z. B. durch Verdünnen des Benzols mit Schwefelkohlenstoff ergab keine Spur der genannten Körper, sondern nur erhebliche Mengen Thiobenzophenon neben anderen schwefelhaltigen Substanzen, was meines Wissens bei solchen Reaktionen noch nicht beobachtet worden ist.

Xylylenfluoren (Formel XI)

wurde ganz analog wie das Dibenzylfluoren durch 8-stündiges Erhitzen von Fluoren + *o*-Xylylenbromid mit überschüssigem Ätzkali auf 230° erhalten. Aus der ätherischen Lösung krystallisieren farblose, stark lichtbrechende Nadeln. Schmp. 220°.

0.1018 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.055 g H₂O.

C₂₁H₁₆. Ber. C 94.03, H 5.97.

Gef. » 94.03, » 6.00.

Der Körper ist gegen Alkalien, sowie gegen Säuren auch bei höheren Temperaturen vollkommen beständig.

Xylylendiketohydrinden (Formel XII).

8 g *o*-Xylylenbromid + 4.4 g Diketohydrinden wurden in 30 g Essigester gelöst und dazu 1.9 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol in zwei Portionen rasch nach einander zugegeben und nach Abfiltrieren vom Bromnatrium die Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt. Der Rückstand wurde in 200 ccm Äther aufgenommen, von etwas polymerem Produkt abfiltriert und auf ca. 20 ccm eingedampft. Es kristallisieren 2 g völlig reiner, intensiv gelber Nadeln, Schmp. 150°, aus. In Alkalien ist der Körper in der Kälte unlöslich, in der Wärme zersetzt er sich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit (infolge von Zersetzung bald verschwindender) violetter Farbe.

0.1983 g Sbst.: 0.5987 g CO₂, 0.0832 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.29, H 4.84.

Gef. » 82.34, » 4.66.

Der Körper verwandelt sich beim Kochen in alkoholischer Lösung in ein schwer lösliches, gelbes, polymeres Produkt, Schmp. 245°, unter Zersetzung. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotgelb.

¹⁾ Da der Kohlenwasserstoff bei etwa 220°(10 mm) siedet — also ein Molekulargewicht ca. 108 — mit einem Mol. Pikrinsäure — zu klein, und eines von ca. 320 (mit 3 Mol. Pikrinsäure) zu groß ist.

0.1766 g Sbst.: 0.5334 g CO₂, 0.0733 g H₂O.
 [C₁₇H₁₂O₂]_x. Ber. C 82.29, H 4.84.
 Gef. » 82.37, » 4.61.

Der tiefschmelzende Körper gibt ein Dioxim — aus wäßrigem Alkohol fast farblose Krystalle, Schmp. 215° — und in Essigester + essigsaurem Phenylhydrazin neben einander ein gelbes Monohydrazon, Schmp. 177°, und ein braunes Dihydrazon, Schmp. 225°.

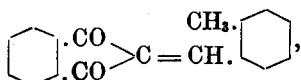
Dioxim: 0.0932 g Sbst.: 8.0 ccm (15°, 760 mm).

C₁₇H₁₄O₂N₂. Ber. N 10.07. Gef. N 10.07.

Monohydrazon: 0.1425 g Sbst.: 10.2 ccm N (15°, 760 mm).
 C₂₃H₁₈ON₂. Ber. N 8.28. Gef. N 8.38.

Dihydrazon: 0.2112 g Sbst.: 23.5 ccm N (15°, 760 mm).
 C₂₉H₂₄N₄. Ber. N 13.08. Gef. N 12.97.

Das *o*-Methylbenzal-diketohydrinden,



entsteht völlig analog wie das Benzaldiketohydrinden. Schwach gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 156°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure gelb, und zeigt keine Neigung zur Polymerisation wie das Xylyldiketohydrinden.

0.1404 g Sbst.: 0.4240 g CO₂, 0.0632 g H₂O.
 C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.29, H 4.84.
 Gef. » 82.37, » 5.00.

Straßburg i/E., Chemisches Institut der Universität.

558. H. Fecht: Über die *p*-Amidocinnamyliden-essigsäure.

(Eingegangen am 31. Juli 1907.)

Die *o*-Amidocinnamyliden-essigsäure wurde vor längerer Zeit¹⁾ in der Hoffnung dargestellt, durch Wasserabspaltung ein inneres Anhydrid zu gewinnen. Es wurde indessen mit Essigsäureanhydrid nur ein Acetyl derivat erhalten. Die von mir analog bereitete *para*-Säure verhält sich ähnlich. Sie gibt wie die *ortho*-Säure nur ein fast farbloses Acetylprodukt, und eine intramolekulare Wasserabspaltung konnte unter keinen Bedingungen beobachtet werden. Dagegen besitzt die *para*-Säure eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von

¹⁾ Diehl, Einhorn, diese Berichte 18, 2322 [1885].